Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitraten

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Margrit Rudin
aus Muttenz (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1942

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitraten

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Margrit Rudin
aus Muttenz (Baselland)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1942

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 18. Oktober 1941.

Prof. Dr. *W. Kuhn*
Dekan.

Fräulein *Margrit Rudin* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 18. Okt. 1941 erlaubt, diese verkürzte Fassung ihrer am 18. Okt. 1941 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Elektrolysen von Mischungen fettsaurer Salze mit Nitraten

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIV, Fasciculus extraordinarius 1941.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546710_0022

Die Elektrolyse von Diäthyl-essigsäure im Gemisch mit ihren Alkalisalzen und unter Zusatz von Nitraten.

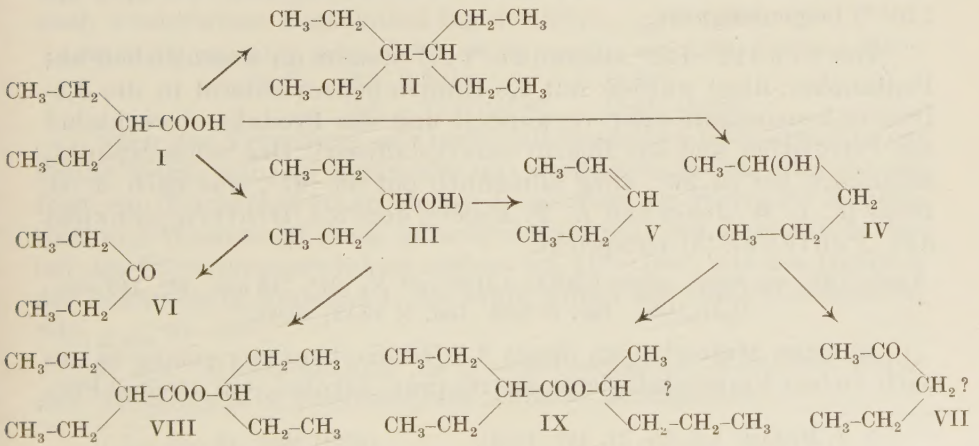
I. *Elektrolyse der Diäthyl-essigsäure, gemischt mit ihrem Kaliumsalz.*

1) Die ersten Elektrolysenversuche mit Diäthyl-essigsäure (I) stammen von *Sherlock Swann* jr.[1]), doch ist das Problem damals nur oberflächlich bearbeitet worden, indem der Autor die Produkte weder richtig trennte und reinigte, noch analysierte. Nach seiner Ansicht trat keine *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese ein; er erwähnt nur die Bildung eines Esters der Diäthyl-essigsäure mit sek. Amylalkohol und das Auftreten von „Amylen" (vermutlich Penten-(2), V).

Durch sorgfältige Bearbeitung der Elektrolysenprodukte ist es uns nun gelungen, folgende Stoffe zu isolieren und zu identifizieren:

1. Tetraäthyl-äthan, II; 2. Pentanol-(3), III; 3. Pentanol-(2), IV; 4. Penten-(2), V; 5. Pentanon-(3), VI; 6. Pentanon-(2), VII, unsicher; 7. Pentanol-(3)-diäthyl-acetat, VIII; 8. Pentanol-(2)-diäthyl-acetat, IX, unsicher.

Wir stellen diese Verbindungen in einem Formelschema mit der Formel der Diäthyl-essigsäure I zusammen:



[1]) Tr. Am. Electrochem. Soc. **56**, 460 ff. (1929).

Wir wenden uns nun zur Beschreibung der Versuche.

2) Zur Elektrolyse diente eine Lösung von 58,05 g (= 0,5 Val) Diäthyl-essigsäure und 14,03 g (= 0,25 Val) Kaliumhydroxyd in 100 cm^3, sie war also 2,5-n. an freier Diäthyl-essigsäure und 2,5-n. an Kalium-diäthyl-acetat.

Die Anode bestand aus einem Platinblech von 4,62 cm^2 Gesamtoberfläche, die Kathode aus einem Platindrahtnetzzylinder von 50 cm^2 Oberfläche. Es wurde ohne Diaphragma, aber mit mechanischem Rührer gearbeitet, und der Elektrolyt durch eine von Wasser durchflossene Glasschlange gekühlt, so dass seine Temperatur unter 20° blieb. Die anodische Stromdichte erreichte 0,5 Amp./cm^2, die Strommenge war 1608 Amp./Min. auf 1 Val Säure.

Das Produkt schwamm als Öl auf dem Elektrolyten; es wurde im Scheidetrichter abgetrennt, der Elektrolyt noch mehrmals mit Äther ausgezogen und der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand mit dem Öl vereinigt, mit Natriumcarbonat entsäuert und drei derartige Portionen zusammen fraktioniert:

I. Sdp.$_{11\ mm}$ bis 45°, 5,9 g; II. Sdp.$_{11\ mm}$ 45—55°, 3,5 g;
III. Zwischenfraktion 1,3 g; IV. Sdp.$_{11\ mm}$ 75—85°, 9 g.

Fraktion I wurde nochmals unter gewöhnlichem Druck destilliert und in zwei Anteile getrennt. Der unter 110° siedende Teil enthält die durch Oxydation der Pentanole sekundär gebildeten Ketone; er wurde mit einer Mischung von Semicarbazid-hydrochlorid, Natriumcarbonat und Wasser 5 Stunden lang geschüttelt und schied dabei weisse Kryställchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol bei 133° schmolzen. Mit einem aus käuflichen Pentanon-(3) hergestellten Vergleichspräparat zeigten sie keine Schmelzpunktserniedrigung, aber der an sich zu tief liegende Schmelzpunkt, 133° statt 138°[1]), lässt vermuten, dass dem Semicarbazon des Pentanon-(3) das Semicarbazon des Pentanon-(2), Smp. 107°[2]) resp. 110°[3]) beigemengt ist.

Der bei 112—122° siedende Teil besteht im wesentlichen aus Pentanolen; diese wurden mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in die 3,5-Dinitro-benzoesäure-ester verwandelt und das Produkt abwechselnd aus Petroläther und aus Benzin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt, anfänglich bei ca. 80°, stieg allmählich auf 96—97°, was nach *A. B. Boese* jr., *L. W. Jones* und *R. T. Major*[4]) dem 3,5-Dinitro-benzoat des Pentanol-(3) entspricht.

3,205; 3,375 mg Subst. gaben 0,3013; 0,3160 cm^3 N_2 (24°, 716 mm; 26°, 716 mm)
$C_{12}H_{14}O_6N_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 10,18; 10,05%

Aus den Mutterlaugen dieses 3,5-Dinitro-benzoats gelang es uns nach vielem Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol, ein zweites Pen-

[1]) *A. Michael*, Am. Soc. **41**, 417 (1919).
[2]) Ibidem, S. 416. [3]) Ibidem, S. 419.
[4]) Am. Soc. **53**, 3536 (1931).

tanol-3,5-dinitro-benzoat zu isolieren, das bei 60—62° schmolz. Nach *G. B. Malone* und *E. Emmet Reid*[1]) ist das der Schmelzpunkt des 3,5-Dinitro-benzoats des Pentanol-(2), den sie mit 62,1° angeben.

4,645; 4,475 mg Subst. gaben 8,710; 8,390 mg CO_2 und 2,100; 2,000 mg H_2O
4,390; 4,270 mg Subst. gaben 0,3920; 0,3749 cm³ N_2 (23°, 721 mm; 23°, 731 mm)

$C_{12}H_{14}O_6N_2$	Ber. C 51,04	H 5,00	N 9,93%
	Gef. „ 51,14; 51,13	„ 5,06; 5,00	„ 9,79; 9,73%

In Fraktion II vermuteten wir den synthetischen Kohlenwasserstoff. Sie wurde darum zuerst 5 Stunden lang mit einer 30-proz. Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig gekocht und darauf noch 4 Stunden lang mit 20-proz. Kalilauge; auf diese Art suchten wir die voraussichtlich beigemengten Ester der Diäthyl-essigsäure mit den Pentanolen sowie den nicht nachgewiesenen, aber möglicherweise vorhandenen Di-pentanol-äther, $C_5H_{11}\cdot O\cdot C_5H_{11}$, zu spalten. Zum Schluss wurden noch mit Natriumthiosulfatlösung ein Rest von Jod und durch Destillieren über Natriummetall alle Sauerstoffverbindungen entfernt. So erhielten wir eine kleine Menge farblosen Öles vom Sdp.$_{11\ mm}$ 47°, das sich bei der Analyse als der gesuchte Kohlenwasserstoff, Tetraäthyl-äthan, erwies; $n_D^{20°}$ 1,420[2]).

3,810; 4,185 mg Subst. gaben 11,830; 12,980 mg CO_2 und 5,190; 5,730 mg H_2O

$C_{10}H_{22}$	Ber. C 84,41	H 15,59%	
	Gef. „ 84,68; 84,59	„ 15,24; 15,30%	

Nehmen wir das Bruttogewicht der Fraktion II zur Grundlage der Rechnung, so beträgt die Stoffausbeute am synthetischen Kohlenwasserstoff, 3,5 g aus 174,15 g Diäthyl-essigsäure, nur 5,5% der Theorie, wobei unsere Rechnung ein zu günstiges Bild ergibt.

Die Fraktion IV, die Hauptmenge, besteht aus den Estern der Diäthyl-essigsäure mit Pentanol-(3) und Pentanol-(2); nach wiederholter Destillation lag der Sdp.$_{11\ mm}$ bei 80°.

4,595; 4,000 mg Subst. gaben 11,975; 10,415 mg CO_2 und 5,190; 4,485 mg H_2O

$C_{11}H_{22}O_2$	Ber. C 70,90	H 11,91%	
	Gef. „ 71,07; 71,01	„ 12,64; 12,45%	

Nach der Verseifung mit methylalkoholischer Kaliumhydroxydlösung zeigte sich ein minimaler unverseifbarer Anteil, offenbar ein Rest von Tetraäthyl-äthan, dessen Gegenwart die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff etwas heraufgedrückt hat. Der alkoholische Anteil des Verseifungsproduktes siedete bei 112—120°, wie das Gemisch der Pentanole in Fraktion I; der saure Anteil war Diäthyl-essigsäure, Sdp.$_{17\ mm}$ 94—96°.

3) Zur Bestimmung des entstandenen Pentens wurde eine Elektrolyse in geschlossenem Apparat durchgeführt:

[1]) Am. Soc. **51**, 3424 (1929).
[2]) Vgl. *H. Koch, F. Hilberath*, B. **73**, 1171, 1173 (1940); über Tetraäthyl-äthan vgl. auch *E. Späth*, M. **34**, 1982 (1913).

Als Elektroden dienten zwei Platinbleche von 6,16 cm^2 einseitiger Oberfläche; die Elektrolysierzelle wurde von aussen mit Eis, von innen durch eine wasserdurchflossene Glasschlange gekühlt. Die während der Elektrolyse freiwerdenden Gase wurden mit Hilfe eines Stickstoffstroms in eine mit kugelförmigen Erweiterungen versehene Absorptionsröhre befördert und dort in einer mit Brom gesättigten Lösung von Kaliumbromid verschluckt.

Nach 326 Amp.-Min. waren 6,1 g 2,3-Dibrom-pentan,

$CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_3$

entstanden, was einer Stromausbeute von 26,6% entspricht. Demnach ist der ungesättigte Kohlenwasserstoff Penten-(2) neben den Estern das Hauptprodukt der Elektrolyse.

Das 2,3-Dibrom-pentan siedete unter 13 mm bei 60—61,5°; *van Risseghem*[1]) fand Sdp.$_{14\ mm}$ 60,5—61°.

4,930; 4,635 mg Subst. gaben 4,830; 4,535 mg CO_2 und 2,070; 1,970 mg H_2O
12,410; 11,130 mg Subst. gaben 20,08; 18,00 mg AgBr

$C_5H_{10}Br_2$	Ber. C 26,10	H 4,38	Br 69,52%	
	Gef. „ 26,72; 26,68	„ 4,69; 4,75	„ 68,85; 68,82%	

4) Zusammenfassung. Die Elektrolyse der Diäthyl-essigsäure verläuft somit normal, und liefert, wie das häufig bei Fettsäuren mit verzweigter Kette der Fall ist, hauptsächlich, trotz saurer Reaktion des Elektrolyten, die Alkohole und den ungesättigten Kohlenwasserstoff. Sobald aus den Alkoholen Ester der Diäthyl-essigsäure entstanden sind, bleiben diese erhalten, weil sie in wässriger Lösung nur schwer verseifbar sind. Aus den Alkoholen bilden sich sekundär Ketone. Die *Kolbe*'sche Synthese zu Tetraäthyl-äthan gelingt nur mit geringer Ausbeute.

II. *Nitrat-Mischelektrolysen mit Diäthyl-acetat.*

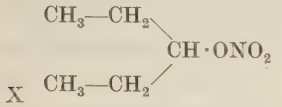
1) Als günstigen Umstand für die Nitrat-Mischelektrolysen durften wir die Tatsache betrachten, dass die Elektrolyse der Diäthyl-essigsäure sich hauptsächlich nach *Hofer* und *Moest* abspielte, unter Bildung von Alkoholen und Penten, die als Ausgangsstoffe für Alkyl-nitrat bzw. Glykol-dinitrat dienen können; als ungünstiger Umstand aber kam die Beständigkeit der Pentanolester der Diäthyl-essigsäure und die hohe Ausbeute derselben bei der Elektrolyse ohne Nitrat in Betracht, denn nach allen bisherigen Erfahrungen entstehen bei der Mischelektrolyse, unabhängig von der Gegenwart der Nitrate, dieselben Produkte und in denselben relativen Mengenverhältnissen wie sonst, nur gesellen sich ihnen Alkyl-nitrate und Glykol-dinitrate bei.

Diesen Erwartungen entsprechend, haben wir bei der Nitrat-Mischelektrolyse folgende Verbindungen wie bei der Elektrolyse ohne Nitrat gefunden:

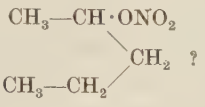
[1]) C. r. **158**, 1696 (1914).

1. Tetraäthyl-äthan, II[1]); 2. Pentanol-(3), III; 3. Pentanol-(2), IV, unsicher; 4. Pentanon-(3), VI; 5. Pentanol-(3)-diäthyl-acetat, VIII; 6. Pentanol-(2)-diäthyl-acetat, IX.

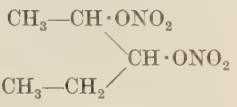
Infolge der Teilnahme der Nitrate an der Reaktion bildeten sich ausserdem: 7. Pentanol-(3)-nitrat, X; 8. Pentanol-(2)-nitrat, XI, unsicher; 9. Pentan-diol-(2,3)-dinitrat, XII; 10. Pentan-diol-(2,3)-mononitrat-mono-[diäthyl-acetat], XIII; 11. Pentan-diol-(2,3)-bis-[diäthyl-acetat], XIV.



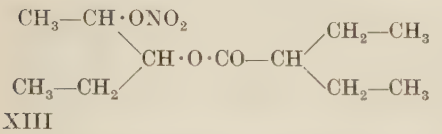
X



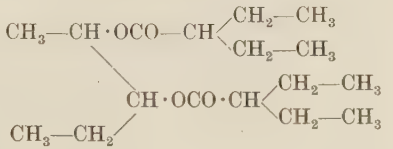
XI



XII



XIII



XIV

2) Bei der experimentellen Durchführung der Elektrolyse diente als Anolyt eine Lösung von 81,23 g (= 0,7 Val) Diäthyl-essigsäure, neutralisiert mit Natriumhydroxyd, und 34 g (= 0,4 Val) Natriumnitrat in 200 cm³; sie war 3,5-n. an Diäthyl-acetat und 2-n. an Nitrat, und liess sich nicht konzentrierter herstellen.

Die Anode war ein Platinblech von 21,24 cm² Gesamtoberfläche; der Anolyt wurde durch eine wasserdurchflossene Glasschlange gekühlt, wurde mechanisch gerührt, und war vom Katolyten durch eine Tonzelle getrennt. Als Kathode diente eine kupferne, der Tonzelle anliegende Kühlschlange; als Katholyt verwandten wir 2-n. Natriumcarbonatlösung. Die anodische Stromdichte betrug 0,188 Amp./cm², die Strommenge 2251 Amp.-Min. auf 200 cm² Lösung mit 81,23 g Diäthyl-essigsäure oder also 2 Faraday auf 1 Val Säure. Während der Elektrolyse wurde durch zeitweiligen Zusatz von Natriumcarbonatlösung dafür gesorgt, dass der Anolyt stets schwach alkalisch blieb.

Das Produkt der Elektrolyse sammelte sich an der Oberfläche als gelbes Öl; es wurde am Schluss abgetrennt, der Anolyt mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit dem Öl vereinigt, mit Natriumcarbonatlösung entsäuert, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und schliesslich vom Äther an einer *Widmer*-Kolonne befreit. Aus 406,15 g Diäthyl-essigsäure gewannen wir etwa 220 g Rohöl, das aber noch Penten-(2) und Äther gelöst enthielt; nach der Destillation wog die Summe aller Fraktionen bloss 185 g.

Im Anolyten blieben noch Pentanone und Pentanole gelöst, und zwar handelte es sich, wie aus den Schmelzpunkten der Semicarbazone und der 3,5-Dinitro-benzoate hervorging, um Gemische von Pentanon-(3) mit Pentanon-(2) bzw. Pentanol-(3) mit Pentanol-(2), wie sie auch bei der Elektrolyse der Diäthyl-essigsäure auftraten.

[1]) Die römischen Zahlen I—IX beziehen sich auf das Formelschema in Teil I dieser Abhandlung, S. 398 E.

3) Die Trennung der Elektrolysenprodukte durch Destillation ergab folgende Fraktionen:

I. Sdp.$_{52\ mm}$ bis 70°, 16,0 g, 5,52% N; II. Sdp.$_{52\ mm}$ 70—80°, 21,9 g, 6,75% N; III. Sdp.$_{52\ mm}$ 80—90°, 12,4 g, 6.68% N; IV. Sdp.$_{0,005—0,01\ mm}$ bis 60°, 23.3 g, 2,55% N; V. Sdp.$_{0,005—0,01\ mm}$ 60—70°, 46 g, 3.99% N; VI. Sdp.$_{0,005—0,01\ mm}$ 70—77°, 23.5 g, 6.08% N; VII. Sdp.$_{0,005—0,01\ mm}$ 77 –93°, 16,3 g, 6,33% N; VIII. Rückstand, dunkelbraun, zähflüssig, nicht ohne Zersetzung destillierbar, 26 g, 8,24% N.

Sämtliche Fraktionen waren Stickstoff-haltig. Wenn man bedenkt, dass sich für Pentanol-nitrat 10,53 %, für Pentan-diol-dinitrat 14,43 % N berechnen, so erkennt man, dass kein einziges der erhaltenen Destillate ein reines einheitliches Nitrat oder Dinitrat vorstellt. Die Abtrennung eines solchen wird noch dadurch erschwert, dass in der niedersten, gelben Fraktion I ein Nitrit steckt, das sich durch sofortige Bläuung von Kaliumjodid-Stärkekleister verrät, das aber auch nicht rein herausdestilliert werden konnte. Ausserdem ist in jener Fraktion mit der Gegenwart von Pentanolen, Pentanonen und Tetraäthyl-äthan zu rechnen.

5 g der Fraktion II, die unter gewöhnlichem Druck zwischen 142 –145° überging, wurden zur Bindung der Pentanole mit 6 g Phtalsäure-anhydrid 3 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch so lange mit Äther und mit Kaliumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, bis eine Probe der Kaliumhydrogencarbonatlösung beim Ansäuern keine Trübung von saurem Phtalsäureester mehr zeigte. Die Ätherlösung hinterliess beim Abdampfen 3,5 g eines hell rotbraunen Öls, das noch mit Kaliumjodid-Stärkekleister reagierte, aber nach Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure sich frei von Nitrit zeigte. Es siedete nun unter 57 mm bei 68—72°.

4.530: 4.945 mg Subst. gaben 9,265; 10,080 mg CO_2 und 4,050; 4.450 mg H_2O
4.795: 4.620 mg Subst. gaben 0,3405; 0,3357 cm³ N_2 (24°, 720 mm; 25°, 720 mm)

	$C_5H_{11}O_3N$	Ber. C 45,08	H 8,33	N 10,53%
		Gef. „ 55,78; 55,59	„ 10,00; 10,07	„ 7,73; 7,88%
73,4%	$C_5H_{11}O_3N$	Ber. „ 55,54	„ 10,26	„ 7,73%
26,6%	$C_{10}H_{22}$			

Der Analyse nach liegt ein Gemisch von 73,4 % Pentanol-(3)-nitrat mit 26,6 % Tetraäthyl-äthan vor, das wegen nicht genügend weit auseinanderliegenden Siedepunkten[1]) nicht besser getrennt werden konnte. Ob es sich um Pentanol-(3)-nitrat allein oder um ein Gemisch von Pentanol-(3)-nitrat und Pentanol-(2)-nitrat handelt, war unter diesen Umständen nicht zu ermitteln.

Die Fraktionen IV VII enthalten als Hauptbestandteil die isomeren Pentanolester der Diäthyl-essigsäure. Bei einer erneuten Destillation an der Quecksilberpumpe sammelte sich die Hauptmenge, 61 g, in einer Fraktion vom Sdp.$_{0,06\ mm}$ 30 42°; der Stickstoffgehalt war unbedeutend. Unter 11 mm Druck lag der Siede-

[1]) Tetraäthyl-äthan Sdp. 160°,7, *H. Koch, F. Hilberath*, B. **73**, 1171 (1940).

punkt zwischen 80—103°. Die Verseifung mit methylalkoholischer Kaliumhydroxydlösung lieferte einerseits Diäthyl-essigsäure, andererseits das Gemisch von Pentanol-(3) und Pentanol-(2), wie es bei der Elektrolyse der Diäthyl-essigsäure angetroffen worden war. (Siehe Kapitel I, Abschnitt 2), Fraktion I, Fraktion IV.)

Die höher siedende stickstoffreichere Fraktion, in der wir Pentandiol-dinitrat vermuteten, wurde mit Bariumhydrogensulfid reduzierend verseift; es liess sich eine kleine Menge eines dickflüssigen Liquidums von brennendem Geschmack herausarbeiten, Sdp.$_{13\ mm}$ ca. 95°.

5,475; 5,725 mg Subst. gaben 11,565; 12,060 mg CO_2 und 5,435; 5,625 mg H_2O

$C_5H_{12}O_2$ Ber. C 57,64 H 11,62%
Gef. „ 57,61; 57,45 „ 11,11; 10,99%

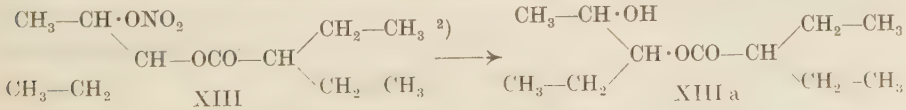
Damit war die Gegenwart von Pentan-diol als Bestandteil der höher siedenden Estergemische erwiesen. Aber die bisher angewandte Aufarbeitungsmethode durch Destillation war unbefriedigend, wegen unscharfer Trennung und wegen Zersetzung der höher siedenden Anteile auch beim Arbeiten unter niedrigem Druck, wobei stets unerfreuliche, dunkle, zähe Rückstände blieben.

4) Anstatt das Rohöl durch fraktionierte Destillation zu trennen, wurden weitere 130 g solcher Öle zuerst mit Bariumhydrogensulfid reduzierend verseift. Es dauerte 12 Tage, bis dass aus der am Rückfluss siedenden, von Schwefelwasserstoff durchströmten, gerührten Lösung kein Ammoniak mehr entwich. Auf der Verseifungslösung schwamm eine Ölschicht; sie wurde mit Hilfe von Äther abgetrennt und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers fraktioniert:

I. Sdp.$_{17\ mm}$ 75—83°, 8 g; II. Sdp.$_{17\ mm}$ 83—126°, 5,5 g.

Aus Fraktion I erhielten wir durch Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge Diäthyl-essigsäure und das früher erwähnte Pentanolgemisch; sie besteht demnach zur Hauptsache aus Pentanol-diäthyl-acetat.

Fraktion II gab bei der Verseifung mit 10-proz. methylalkoholischer Kalilauge einerseits Diäthyl-essigsäure, andererseits Pentandiol-(2,3), Sdp.$_{18\ mm}$ 97°; *W. Froebe* und *A. Hochstetter*[1]) fanden den Sdp.$_{17\ mm}$ 96,5—97°; wir halten es darum für wahrscheinlich, dass in dieser Fraktion II der Mono-[diäthyl-essigsäure]-ester des Pentan-diols-(2,3) XIIIa steckt, der aus einem gemischten Nitrat-[diäthyl-acetat] XIII durch partielle Verseifung entstanden ist, weil die Ester der Diäthyl-essigsäure mit sekundären Alkoholen durch wässrige Alkalien nicht verseift werden:



XIII XIIIa

[1]) M. **23**, 1084 (1903).

[2]) N. B. Die relative Stellung der beiden Säurereste ist willkürlich.

Fraktion II dürfte ausserdem viel Pentan-diol-bis-[diäthyl-acetat] XIV (Formel s. oben) enthalten; die Elementaranalyse gab Werte, die auf eine Mischung von ¾ Bis-[diäthyl-acetat] und ¼ Mono-[diäthyl-acetat] schliessen lassen.

Zur besseren Charakterisierung des Pentan-diols-(2,3) brachten wir es mit Phenylisocyanat zur Reaktion: das Dicarbanilat bildet feine, weisse, verfilzte Nadeln aus Benzol, Smp. 181,5°.

3.535; 3.645 mg Subst. gaben 8.665; 8.940 mg CO_2 und 2.195; 2.255 mg H_2O
3.290; 3.910 mg Subst. gaben 0.2597; 0.3063 cm³ N_2 (25°, 713 mm; 25,5°, 713 mm)

$C_{19}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 66,63	H 6,48	N 8,19%
	Gef. „ 66,85; 66,89	„ 6,94; 6,92	„ 8,48; 8,40%

Stig Veibel und *Erna Bach*[1]) fanden an den Dicarbanilaten aus den optisch-aktiven Pentan-diolen-(2,3) die Schmelzpunkte 189—190° und 168—169°. Um sicher zu gehen, stellten wir darum Pentan-diol-(2,3) aus 2,3-Dibrom-pentan in Anlehnung an *G. Wagner* und *A. Saytzeff*[2]) dar; Sdp.$_{12\ mm}$ 88,5—90°. Es gab mit Phenylisocyanat beim Erwärmen auf 55° rasch das Dicarbanilat, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Benzol bei 181,5–182° schmolz und mit dem oben beschriebenen Dicarbanilat keine Schmelzpunktserniedrigung zeigte.

Aus der von der Ölschicht befreiten wässrigen Lösung der Verseifung mit Bariumhydrogensulfid konnte durch wiederholtes Ausziehen mit Äther ein dickes Öl vom Sdp.$_{18\ mm}$ 93° gewonnen werden, das sich wieder als Pentan-diol-(2,3) zu erkennen gab:

5.320; 3.570 mg Subst. gaben 11.285; 7.565 mg CO_2 und 5.375; 3.630 mg H_2O

$C_5H_{12}O_2$	Ber. C 57.64	H 11.62%
	Gef. „ 57.85; 57,79	„ 11,30; 11,38%

Das Dicarbanilat schmolz bei 180,5–181° wie das oben beschriebene.

Wir nehmen an, dass das aus der wässrigen Lösung gewonnene Pentan-diol-(2,3) durch reduzierende Verseifung seines Dinitrats XII (Formel s. oben) entstanden ist.

Die niedriger siedenden Elektrolysenprodukte, Pentanole, Pentanone, Pentanol-nitrat, Tetraäthyl-äthan haben wir bei dieser Aufarbeitung nicht mehr berücksichtigt.

5) Zusammenfassung. Die Nitrat-Mischelektrolyse der Diäthylessigsäure liefert neben den Produkten der einfachen Elektrolyse Pentanol-nitrat und Pentan-diol-dinitrat. Das erste konnte nicht völlig vom Tetraäthyl-äthan getrennt werden; das zweite war ebenfalls nicht rein isolierbar, weil es mit einem gemischten Ester, 2,3-Pentan-diol-mononitrat-mono-[diäthyl-acetat], und mit dem 2,3-Pentan-diol-bis-[diäthyl-acetat] zusammen ein nicht ohne Zersetzung destillierbares Gemisch bildete.

Wir danken dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *Jacques Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* verbindlichst für die Gewährung von Mitteln.

[1]) Danske Vidensk. Selks. math.-fysik. Medd. **13**, 3 (1936).
[2]) A. **179**, 308 (1875).

Curriculum vitae.

Ich, *Margrit Rudin* von Muttenz, wurde als Tochter des Emil Rudin, Kaufmann, und seiner Gattin Anna geb. Häring, am 21. März 1914 in Arlesheim geboren. Ich besuchte hier die Primar- und Sekundarschule, kam dann nach Basel, wo ich an der damaligen Oberen Töchterschule das Diplom der allgemeinen Abteilung erwarb. Dann trat ich über in die Realabteilung des heutigen Mädchengymnasiums und bestand im März 1934 das Maturitätsexamen. Im Sommersemester 1934 begann ich meine Chemiestudien an der Anstalt für Anorganische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter und bestand anfangs Januar 1937 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie. Vom Sommersemester 1937 bis Ende August 1938 arbeitete ich auf dem Gebiet der organischen Chemie bei den Herren Professoren Dr. H. Rupe, und Dr. P. Ruggli und legte im November 1938 das Vorexamen in organischer Chemie ab. Die vorliegende Arbeit begann ich schon im September im Privatlaboratorium von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, unter dessen Leitung sie Ende Juli 1941 ihren Abschluss fand.

Im Sommersemester 1936, im Wintersemester 1936/37 und im Wintersemester 1937/38 war ich Vorlesungsassistentin in den Vorlesungen über anorganische Experimentalchemie, analytische Chemie und organische Synthese. Seit dem 1. November 1938 bin ich in der Anstalt für Anorganische Chemie als Unterrichtsassistentin tätig.

Meine Teilexamina in Botanik (1936), physikalischer Chemie (1937) und Experimentalphysik (1937) bestand ich bei den Herren Professoren G. Senn, A. L. Bernoulli und A. Hagenbach.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:
A. L. Bernoulli, P. Buchner, A. Buxtorf, F. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, H. O. L. Fischer, H. Geiger, A. Hagenbach, E. Miescher, H. Mohler, P. Ruggli, H. Rupe und G. Senn.

Allen diesen Herren danke ich bestens für ihre Bemühungen. Ganz besonders aber möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen, sowie für sein mir bewiesenes Wohlwollen und Vertrauen meinen herzlichsten Dank aussprechen.